



Attorney Docket No. 08719.0195
Customer Number 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Gabriele PEREGO et al.) Group Art Unit: 2831
)
Serial No.: 10/026,729) Examiner:
)
Filed: December 27, 2001)
)
For: PROCESS FOR PRODUCING AN)
ELECTRICAL CABLE,)
PARTICULARLY FOR HIGH)
VOLTAGE DIRECT CURRENT)
TRANSMISSION OR)
DISTRIBUTION)

**Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231**

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY


Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of European Patent Application No. 00128566.7, filed December 27, 2000, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: March 28, 2002

By: 
Ernest F. Chapman
Reg. No. 25,961

EFC/FPD/gah
Enclosures

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

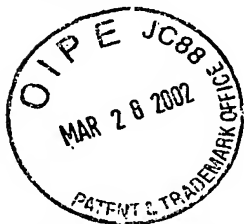
1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00128566.7

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 07/01/02
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

Eur pean
Patent Office

Office européen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 00128566.7

Anmeldetag:
Date of filing: 27/12/00
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
PIRELLI CAVI E SISTEMI S.p.A.
20126 Milano
ITALY

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Process for producing an electrical cable, particularly for high voltage direct current
transmission or distribution

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

H01B3/44, H01B9/00, H01B7/02, C08L23/04, C08L23/08

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

See for title page 1 of the description

PC904

- 1 -

"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI UN CAVO ELETTRICO, IN PARTICOLARE PER IL TRASPORTO O LA DISTRIBUZIONE DI CORRENTE CONTINUA AD ALTA TENSIONE"

5

La presente invenzione riguarda un procedimento per la produzione di un cavo elettrico, in particolare per il trasporto o la distribuzione di corrente continua ad alta tensione.

10 Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di un cavo elettrico, in particolare per il trasporto o la distribuzione di corrente continua ad alta tensione, adatto ad installazioni sia terrestri sia sottomarine, comprendente
15 la fase di realizzare almeno un rivestimento isolante di detto cavo per reticolazione a caldo di una composizione polimerica comprendente un polietilene, un iniziatore radicalico ed una piccola quantità di un acido carbossilico insaturo.

20 La presente invenzione si riferisce altresì ad un cavo per il trasporto o la distribuzione di corrente continua ad alta tensione in cui il rivestimento isolante è costituito dalla suddetta composizione polimerica.

Nell'ambito della presente descrizione e delle
25 rivendicazioni, con il termine "alta tensione" si intende una tensione superiore a 35kV.

Per il trasporto di corrente continua ad alta tensione, sia lungo linee terrestri sia, in particolare, lungo linee sottomarine, vengono generalmente impiegati
30 cavi comunemente noti nella tecnica come cavi impregnati in massa in cui il conduttore, rivestito con un primo strato semiconduttivo, viene isolato elettricamente tramite nastratura con un materiale isolante, generalmente carta o laminati multistrato
35 carta/polipropilene/carta, che viene poi impregnato completamente con una miscela ad alta resistività elettrica ed alta viscosità, in genere un olio

- 2 -

idrocarburico addizionato con un agente viscosizzante. Il cavo comprende quindi un ulteriore strato semiconduttivo ed uno schermo metallico, in genere di piombo, a sua volta circondato da almeno una struttura di rinforzo in metallo e da una o più guaine di protezione in materiale plastico.

I cavi impregnati in massa, pur essendo caratterizzati da elevata affidabilità in esercizio anche per altissime tensioni (superiori a 150 kV) presentano alcuni inconvenienti principalmente legati alla migrazione del fluido isolante all'interno del cavo. In particolare, durante l'utilizzo il cavo è soggetto, a causa di variazioni nell'intensità della corrente trasportata, a cicli termici che determinano migrazioni del fluido in senso radiale. Infatti, quando la corrente trasportata aumenta ed il cavo si riscalda, il fluido isolante diminuisce di viscosità ed è soggetto ad una dilatazione termica maggiore di tutti gli altri elementi che costituiscono il cavo. Questo porta ad una migrazione del fluido dallo strato isolante verso l'esterno e, di conseguenza, ad un aumento della pressione esercitata sullo schermo metallico il quale si deforma in senso radiale. Quando la corrente trasportata diminuisce ed il cavo si raffredda, il fluido impregnante si contrae mentre lo schermo metallico, essendo costituito da un materiale plastico (solitamente piombo), rimane deformato in modo permanente. Si determina, in tal modo, una diminuzione della pressione interna al cavo, la quale porta alla formazione di microcavità nello strato isolante con conseguente rischio di scariche elettriche e, quindi, di perforazione dell'isolante stesso. Il rischio di perforazione cresce al crescere dello spessore dello strato isolante e, quindi, al crescere della tensione massima per la quale il cavo è stato progettato.

Un'altra soluzione per il trasporto di corrente continua ad alta tensione è costituita dai cavi ad olio

- 3 -

fluido, in cui l'isolamento è garantito da un olio a bassa viscosità ed alta resistività elettrica pressurizzato (sotto battente idrostatico). Questa soluzione, pur risultando molto efficace nell'evitare la
5 formazione di microcavità nell'isolamento del cavo, presenta vari inconvenienti principalmente legati alla complessità costruttiva ed, in particolare, determina una limitazione nella lunghezza massima ammissibile per il
10 cavo. Tale limitazione nella lunghezza massima rappresenta un inconveniente maggiore, soprattutto nel caso di impiego in campo sottomarino dove le lunghezze richieste sono solitamente molto elevate.

Da molti anni, la ricerca è stata indirizzata sulla possibilità di utilizzare poliolefine reticolate ed, in
15 particolare polietilene reticolato (XLPE), per produrre materiali isolanti per cavi per il trasporto di corrente continua. Materiali isolanti di questo tipo sono già largamente utilizzati nel caso di cavi per il trasporto di corrente alternata. L'utilizzo di detti materiali
20 isolanti anche nel caso di cavi per il trasporto di corrente continua consentirebbe di utilizzare detti cavi a temperature più elevate, ad esempio, a 90°C invece di 50°C, rispetto ai cavi impregnati in massa sopra descritti (temperature di esercizio più elevate,
25 permettono di aumentare la quantità di corrente trasportata) e di non essere soggetti, contrariamente ai cavi ad olio fluido sopra descritti, a limitazioni nella lunghezza massima ammissibile per il cavo.

Tuttavia, fino ad ora, non è stato possibile
30 sfruttare in modo adeguato e completo detti materiali isolanti, in particolare, per il trasporto di corrente continua. E' opinione comune che una delle ragioni principali di questa limitazione sia lo sviluppo e l'accumulo delle cosiddette cariche di spazio nel
35 materiale isolante dielettrico quando detto materiale è soggetto a corrente continua. Si ritiene che le cariche

di spazio alterino la distribuzione del campo elettrico e persistano per lunghi periodi a causa della elevata resistività dei polimeri utilizzati. L'accumulo delle cariche di spazio porta ad un incremento locale del campo elettrico che, di conseguenza, risulta essere superiore a quello ci si aspetterebbe di trovare considerando le dimensioni geometriche e le caratteristiche dielettriche del materiale isolante.

L'accumulo delle cariche di spazio è un processo lento: tuttavia, il problema è accentuato nel caso in cui la corrente continua trasportata dal cavo venga invertita (si abbia, quindi, una inversione di polarità). Come risultato di questa inversione, un campo capacitivo si sovrappone al campo elettrico complessivo ed il valore del gradiente massimo può essere localizzato all'interno del materiale isolante.

E' noto che un prolungato trattamento di degasaggio che può essere effettuato, ad esempio, sottoponendo il materiale isolante a base di un polimero reticolato ad elevate temperature e/o ad elevato vuoto per un lungo periodo, consente di ottenere un materiale isolante in grado di limitare l'accumulo delle cariche di spazio quando il cavo viene sottoposto ad inversione di polarità. In genere, si ritiene che detto trattamento di degasaggio, grazie alla rimozione dei prodotti di decomposizione dell'agente reticolante (ad esempio, dicumil perossido che decomponendosi forma acetofenone e cumil alcol) dal materiale isolante, riduca la formazione delle cariche di spazio. Tuttavia, un trattamento di degasaggio prolungato porta, evidentemente, ad un aumento dei tempi e dei costi di produzione.

Per cercare di ridurre l'accumulo delle cariche di spazio è noto modificare il polietilene reticolato (XLPE) introducendo piccole quantità di gruppi polari.

La domanda di brevetto EP 0 463 402 descrive un (co)polimero dell'etilene contenente gruppi polari scelti

- 5 -

tra gruppi chetone, nitrile e nitro in quantità compresa tra 20 ppm ed 8000 ppm, detti gruppi polari avendo un momento di dipolo superiore a 0,8 debye. Detto (co)polimero sarebbe impiegabile come materiale isolante per cavi ad alta tensione aventi una migliore rigidità dielettrica. Detti gruppi polari possono essere introdotti nel polietilene attraverso vari procedimenti come, ad esempio:

- per copolimerizzazione di un comonomero contenente detti gruppi polari con etilene;
- per miscelazione di un polimero o copolimero dell'etilene contenente detti gruppi polari con un polietilene convenzionale;
- per ossidazione di un polietilene convenzionale;
- per aggraffaggio di comonomeri contenenti detti gruppi polari su un polietilene convenzionale.

La domanda di brevetto giapponese JP 10/283851 descrive un cavo per il trasporto di corrente continua con migliorata rigidità dielettrica, in presenza di inversioni di polarità od in seguito ad applicazioni di impulsi elettrici, in cui il rivestimento isolante è costituito da una composizione polimerica comprendente una poliolefina reticolata contenente (i) una anidride di un acido bicarbossilico ed (ii) almeno un monomero contenente un gruppo polare (scelto tra almeno un gruppo carbonile, nitrile, o nitro). E' necessaria la presenza di un particolare perossido, più precisamente il 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperossi)esano e di un particolare antiossidante, più precisamente un estere di un acido tiocarbossilico. Detti gruppi (i) e (ii) possono essere introdotti nel polietilene attraverso vari procedimenti come, ad esempio:

- per copolimerizzazione di un comonomero contenente detti gruppi con una olefina (ad esempio, etilene);
- per aggraffaggio di detti gruppi su una poliolefina;
- per miscelazione di poliolefine modificate per

aggraffaggio con i suddetti gruppi (i) e/o (ii) con una poliolefina tal quale.

La suddetta composizione viene realizzata miscelando il perossido, l'antiossidante e la poliolefina modificata
5 secondo uno dei suddetti procedimenti e riscaldando per realizzare la reticolazione.

La domanda di brevetto giapponese JP 06/215645 descrive un cavo per il trasporto di corrente continua ad alta tensione con ridotto accumulo di cariche di spazio.
10 Il rivestimento isolante viene realizzato mediante reticolazione a caldo di una miscela tra un polietilene, un perossido organico avente un tempo di semivita a 130°C maggiore di 5 ore ed un acido scelto tra acido itaconico ed acido crotonico in quantità inferiore a 5 parti in
15 peso per ogni 100 parti in peso di polietilene.

La domanda di brevetto giapponese JP 05/266724 descrive un cavo per il trasporto di corrente continua ad alta tensione con ridotto accumulo di cariche di spazio. Il rivestimento isolante viene realizzato:
20 - per additivazione al polietilene di un composto scelto tra, ad esempio, vinil acetato, acido benzoico, acido naftoico, acido acrilico; oppure,
- per reticolazione a caldo di una miscela tra polietilene, un perossido organico avente un tempo di
25 semivita a 130°C maggiore di 5 ore ed un composto scelto tra, ad esempio, vinil acetato, acido benzoico, acido naftoico, acido acrilico.

Detto composto è presente in quantità fino a 10 parti in peso per ogni 100 parti in peso di polietilene.

30 Come indicato sopra, alcune delle soluzioni dell'arte nota concernenti rivestimenti isolanti, in particolare rivestimenti isolanti per cavi per il trasporto di corrente continua ad alta tensione con ridotto accumulo di cariche di spazio, prevedono l'utilizzo di poliolefine
35 reticolate, in particolare polietilene reticolato, precedentemente modificate mediante l'introduzione di

monomeri polari tramite copolimerizzazione o pre-aggraffaggio. La Richiedente ritiene che, nel caso in cui le poliolefine vengano modificate mediante copolimerizzazione, l'introduzione del monomero polare presenti alcune difficoltà dovute al fatto che detto monomero polare tende a formare blocchi e, quindi, a non distribuirsi uniformemente lungo la catena polimerica. Nel caso in cui le poliolefine vengano modificate mediante pre-aggraffaggio di detti monomeri polari utilizzando un
5 iniziatore radicalico (ad esempio, un perossido organico), poichè è necessario operare a basse concentrazioni di detto iniziatore radicalico così da evitare una pre-reticolazione della poliolefina, detti monomeri tendano ad omopolimerizzare. La presenza di
10 omopolimeri può dare origine a zone ricche di domini polari che favoriscono l'accumulo delle cariche di spazio.

Altre soluzioni propongono invece di attuare una reticolazione a caldo di una composizione comprendente un
20 polietilene tal quale, un perossido organico ed un composto contenente gruppi polari. Tuttavia, la Richiedente ritiene che, anche in questo caso, si possono riscontrare alcuni problemi in quanto, operando come descritto nell'arte nota sopra citata, oltre ai problemi
25 legati alla formazione di omopolimeri, il rivestimento isolante così ottenuto può contenere composti non reagiti che sono difficilmente allontanabili mediante le normali tecniche di degasaggio in quanto, ad esempio, poco volatili. Anche la presenza di composti non reagiti può
30 influire negativamente sulle proprietà del rivestimento isolante così ottenuto favorendo l'accumulo di cariche di spazio.

La Richiedente ha inoltre constatato che l'utilizzo di quantità troppo elevate di composti contenenti gruppi
35 polari, invece di diminuire l'accumulo delle cariche di spazio, tende ad accentuare detto accumulo peggiorando,

quindi, le prestazioni elettriche del cavo così ottenuto.

La Richiedente ha pertanto percepito la necessità di migliorare il procedimento di produzione del rivestimento isolante di cavi, in particolare del rivestimento
5 isolante di cavi per il trasporto o la distribuzione di corrente continua ad alta tensione aventi un ridotto accumulo di cariche di spazio. Più in particolare, la Richiedente ha percepito la necessità di operare in condizioni tali da evitare la formazione di omopolimeri e
10 l'accumulo di composti non reagiti durante il suddetto procedimento.

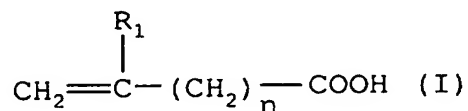
La Richiedente ha ora trovato che è possibile ottenere un rivestimento isolante per un cavo elettrico, in particolare per il trasporto o la distribuzione di
15 corrente continua ad alta tensione avente un ridotto accumulo di cariche di spazio, adatto ad installazioni sia terrestri sia sottomarine, per reticolazione a caldo di una composizione polimerica comprendente un polietilene, un iniziatore radicalico ed una piccola
20 quantità di un acido carbossilico insaturo come qui di seguito definito. L'utilizzo di piccole quantità di detto acido carbossilico insaturo permette di ottenere una buona resa di aggraffaggio senza dar luogo ai suddetti fenomeni di omopolimerizzazione o di permanenza di
25 composti non reagiti che andrebbero a favorire l'accumulo delle cariche di spazio. Infatti, nel caso in cui rimanga una piccola quantità di acido carbossilico insaturo non reagito, questa può essere facilmente eliminata mediante le normali tecniche di degasaggio.

30 In un primo aspetto la presente invenzione riguarda pertanto un procedimento per la preparazione di un cavo elettrico, in particolare per il trasporto o la distribuzione di corrente continua ad alta tensione, comprendente almeno un conduttore ed almeno uno strato di
35 rivestimento isolante estruso, che include:

- rivestire tramite estrusione il conduttore con una

- 9 -

composizione polimerica comprendente un polietilene, un iniziatore radicalico ed almeno un acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) in forma libera:



5 in cui:

- R_1 rappresenta H oppure CH_3 ;

- n rappresenta 0 oppure 1;

detto acido carbossilico insaturo essendo presente in quantità compresa tra 0,0006% e 0,25% in peso, 10 preferibilmente tra 0,02% e 0,15% in peso, detta quantità essendo espressa come contenuto in peso di gruppi $-\text{COOH}$ rispetto al peso complessivo della composizione polimerica;

- riscaldare il conduttore così rivestito in modo da 15 ottenere la reticolazione di detta composizione polimerica.

L'iniziatore radicalico è presente nella suddetta composizione polimerica in una quantità tale da ottenere, in seguito a riscaldamento, la reticolazione del 20 polietilene. In particolare, la quantità di iniziatore radicalico utilizzata allo scopo della presente invenzione è compresa tra 0,5 e 5 parti in peso per 100 parti in peso della composizione polimerica, preferibilmente tra 1,5 e 3 parti in peso per 100 parti 25 in peso della composizione polimerica.

Nella presente descrizione e nelle rivendicazioni che seguono, con la suddetta definizione "acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) in forma libera" si intende che l'acido carbossilico non è stato 30 precedentemente introdotto nel polietilene per copolimerizzazione o pre-aggauffaggio.

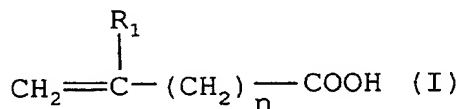
Nella presente descrizione e nelle rivendicazioni che seguono, con il termine "conduttore" si intende un

- 10 -

elemento conduttore tal quale, di forma allungata e preferibilmente in materiale metallico, oppure un elemento conduttore rivestito con uno strato semiconduttivo. Come sarà meglio specificato in seguito, quest'ultima soluzione, che prevede l'utilizzo di uno strato semiconduttivo rispettivamente interno ed esterno al rivestimento isolante, è tipicamente impiegata per cavi elettrici.

In un secondo aspetto la presente invenzione riguarda un cavo elettrico, in particolare per il trasporto o la distribuzione di corrente continua, ottenuto secondo il procedimento sopra descritto.

In un ulteriore aspetto la presente invenzione riguarda un cavo elettrico, in particolare per il trasporto o la distribuzione di corrente continua ad alta tensione, comprendente almeno un conduttore ed almeno uno strato di rivestimento isolante estruso costituito da una composizione polimerica comprendente un polietilene aggraffato con almeno un acido carbossilico insaturo avente formula generale (I):



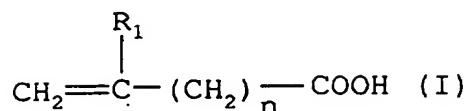
in cui:

- R_1 rappresenta H oppure CH_3 ;
- n rappresenta 0 oppure 1;

detto acido carbossilico insaturo essendo presente in quantità compresa tra 0,0006% e 0,25% in peso, preferibilmente tra 0,02% e 0,15% in peso, detta quantità essendo espressa come contenuto in peso di gruppi $-COOH$ rispetto al peso complessivo della composizione polimerica.

In un altro aspetto, la presente invenzione riguarda una composizione polimerica comprendente un polietilene, un iniziatore radicalico ed almeno un acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) in forma libera:

- 11 -



in cui:

- R_1 rappresenta H oppure CH_3 ;
- n rappresenta 0 oppure 1;

5 detto acido carbossilico insaturo essendo presente in quantità compresa tra 0,0006% e 0,25% in peso, preferibilmente tra 0,02% e 0,15% in peso, detta quantità essendo espressa come contenuto in peso di gruppi $-\text{COOH}$ rispetto al peso complessivo della composizione polimerica.

10 Secondo una prima forma di realizzazione preferita l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) viene additivato al polietilene in forma di granuli (pre-impregnazione dei granuli di polietilene).

15 Detta prima forma di realizzazione può essere attuata impiegando un dispositivo idoneo all'additivazione di granuli di un materiale polimerico con piccole quantità di liquido, operante in discontinuo od in continuo, preferibilmente in continuo. A detto scopo, ad esempio, può essere impiegato, un turbo miscelatore (tipo LICO) che, grazie alla elevata velocità di rotazione compresa
20 tra 500 giri/minuto e 5000 giri/minuto, consente di distribuire velocemente e con grande efficacia detto acido carbossilico sulla superficie dei granuli di polietilene. Il flusso di detti granuli ed il flusso di
25 detto liquido vengono regolati da celle di carico ed il loro rapporto viene mantenuto costante automaticamente, mediante una centralina di controllo. I granuli di polietilene così additivati possono essere inviati direttamente alla bocchetta di alimentazione
30 dell'estrusore, oppure possono essere convogliati in un digestore in cui detti granuli vengono lasciati il tempo necessario affinché l'acido carbossilico venga assorbito: generalmente, vengono lasciati per un tempo inferiore a 5

- 12 -

minuti, a 20°C. Detto digestore, che può eventualmente essere la tramoggia stessa di caricamento dell'estrusore, può operare a temperatura compresa tra 20°C e 90°C, preferibilmente tra 40°C e 70°C. Il completo assorbimento
5 dell'acido carbossilico additivato consente di ottenere sia una migliore distribuzione dello stesso nel polietilene, sia una maggiore stabilità dei parametri di estrusione in quanto l'estrusore viene alimentato con granuli asciutti.

10 Secondo una seconda forma di realizzazione preferita, l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) viene additivato al polietilene direttamente nel cilindro dell'estrusore. A detto scopo, l'acido carbossilico viene
15 quindi iniettato mediante una pompa idonea direttamente nel cilindro dell'estrusore. L'iniezione può avvenire in una zona iniziale del cilindro dell'estrusore nella quale il polietilene è ancora allo stato solido, oppure può avvenire in una zona successiva nella quale il polietilene è allo stato fuso.

20 La successiva fase di reticolazione viene eseguita secondo tecniche normalmente utilizzate per la reticolazione del polietilene tal quale. Allo scopo, la reticolazione avviene per via radicalica attraverso la decomposizione termica dell'iniziatore radicalico,
25 preferibilmente un perossido organico, il quale è fatto assorbire al polietilene prima della estrusione od iniettato direttamente nel cilindro dell'estrusore, operando come sopra descritto per l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I).

30 La temperatura di estrusione del materiale che costituisce lo strato di rivestimento isolante viene mantenuta al di sotto della temperatura di decomposizione dell'iniziatore radicalico utilizzato. Ad esempio, quando
35 si usa il dicumil perossido, la temperatura dell'estrusore viene mantenuta a circa 130°C per evitare la pre-reticolazione del materiale isolante.

La successiva reticolazione viene condotta ad una temperatura superiore alla temperatura di decomposizione dell'iniziatore radicalico, ad esempio, sempre nel caso in cui si utilizzi il dicumil perossido, detta
5 temperatura è compresa tra 180°C e 280°C.

Vantaggiosamente, l'estrusione viene condotta in un unico passaggio, ad esempio mediante tecnica "tandem", in cui si impiegano estrusori singoli disposti in serie, oppure mediante co-estrusione con una testa di estrusione
10 multipla.

Durante la successiva reticolazione l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) si aggraffa al polietilene con rese di aggraffaggio comprese tra 80% e 100%. Nel caso in cui rimangano residui di
15 monomeri polari non reagiti, detti residui possono essere facilmente eliminati per degassaggio.

Secondo una forma di realizzazione preferita il polietilene (PE) è un omopolimero dell'etilene o un copolimero dell'etilene con almeno una α -olefina avente
20 una densità compresa tra 0,860 g/cm³ e 0,940 g/cm³, preferibilmente tra 0,865 g/cm³ e 0,930 g/cm³.

Nell'ambito della presente descrizione e delle rivendicazioni, con il termine di " α -olefina" si intende una olefina avente formula generale $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ in cui R'
25 rappresenta un gruppo alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, lineare o ramificato. La α -olefina può essere scelta, ad esempio, tra: propilene, 1-butene, 1-pentene, 4-metil-1-pentene, 1-esene, 1-ottene, 1-dodecene, e simili. Preferiti sono: 1-butene, 1-esene ed 1-ottene. La
30 quantità di α -olefina opzionalmente presente è generalmente compresa tra 0,5% e 15% in moli, preferibilmente tra 1% e 10% in moli.

Preferibilmente, il polietilene è scelto tra: polietilene a media densità (MDPE) avente una densità
35 compresa tra 0,926 g/cm³ e 0,940 g/cm³; polietilene a bassa densità (LDPE) e polietilene lineare a bassa

densità (LLDPE) aventi una densità compresa tra 0,910 g/cm³ e 0,926 g/cm³.

Secondo una forma di realizzazione preferita l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) è scelto tra: acido acrilico ed acido vinilacetico. Particolarmente preferito è l'acido acrilico.

Secondo una forma di realizzazione preferita l'iniziatore radicalico è un perossido organico. Esempi specifici di perossidi organici utili allo scopo sono: dicumil perossido, t-butil cumil perossido, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil perossi)esano, di-t-butil perossido, e simili. Particolarmente preferito è il dicumil perossido.

La composizione polimerica sopra descritta può eventualmente comprendere una quantità efficace di uno o più additivi convenzionali quali, ad esempio, antiossidanti, coadiuvanti di lavorazione, lubrificanti, pigmenti, additivi ritardanti della formazione di arborescenze d'acqua ("water-tree retardants"), additivi stabilizzanti di voltaggio ("voltage stabilizers"), inibitori di pre-reticolazione ("antiscorching agents"), e simili.

Antiossidanti generalmente utili allo scopo sono: 4,4'-tio-bis(6-t-butil-m-cresolo) (noto con il nome commerciale di Santonox® TBMC della Flexsys), tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionilossi-metil]metano (noto con il nome commerciale di Irganox® 1010 della Ciba), 2,2'-tio-bis(4-metil-6-t-butilfenolo) (noto con il nome commerciale di Irganox® 1081 della Ciba), 2,2'-tiodietilene bis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato] (noto con il nome commerciale di Irganox® 1035 della Ciba) ed esteri degli acidi tiocarbossilici, o loro miscele.

La allegata Figura 1 illustra una forma di realizzazione del cavo secondo la presente invenzione ed, in particolare, mostra, in vista prospettica, un tratto di cavo con parti scalarmente asportate per metterne in

- 15 -

evidenza la struttura.

Con riferimento alla Figura 1, il cavo 1 secondo la presente invenzione comprende in sequenza dal centro all'esterno: un conduttore 2, uno strato semiconduttivo
5 interno 3, uno strato di rivestimento isolante 4, uno strato semiconduttivo esterno 5, uno schermo metallico 6, ed una guaina esterna 7.

Il conduttore 2 è generalmente costituito da fili metallici, preferibilmente in rame o alluminio, tra loro
10 cordati secondo tecniche convenzionali. Gli strati semiconduttivi interno ed esterno 3 e 5, generalmente costituiti da una composizione polimerica a base poliolefinica contenente una carica conduttiva (ad esempio, nero di carbonio), vengono estrusi sul
15 conduttore 2, separatamente o contemporaneamente allo strato di rivestimento isolante 4 secondo la presente invenzione. Attorno allo strato semiconduttivo esterno 5 viene solitamente disposto uno schermo 6, generalmente costituito da fili o nastri elettricamente conduttori,
20 avvolti elicoidalmente. Tale schermo viene quindi ricoperto da una guaina 7, costituita da un materiale termoplastico, ad esempio polietilene (PE) non reticolato o, preferibilmente, un omopolimero o copolimero del propilene.

Il cavo può essere altresì dotato di una struttura
25 protettiva esterna (non rappresentata in Figura 1) la quale svolge principalmente la funzione di proteggere meccanicamente il cavo da impatti e/o compressioni. Tale struttura protettiva può essere, ad esempio, un'armatura
30 metallica oppure uno strato di materiale polimerico espanso come descritto nella domanda di brevetto WO 98/52197.

La Figura 1 mostra solo una possibile realizzazione di un cavo secondo la presente invenzione: è evidente che
35 a tale realizzazione possano essere apportate modifiche note nell'arte, senza per questo uscire dall'ambito della

- 16 -

presente invenzione.

Sebbene la presente descrizione sia principalmente focalizzata sulla realizzazione di cavi elettrici per il trasporto o la distribuzione di energia elettrica ad alta
5 tensione, il procedimento secondo la presente invenzione può essere utilizzato per realizzare il rivestimento isolante di dispositivi elettrici in generale. In particolare, può essere utilizzato per produrre componenti di accessori impiegati nella realizzazione di
10 linee elettriche quali, ad esempio, manicotti elastici per terminali o giunti.

La presente invenzione viene ora ulteriormente descritta nel seguente esempio che ha solo scopo illustrativo e non deve essere considerato in alcun modo
15 limitativo della stessa.

ESEMPIO 1

In un pallone da 200 ml sono stati introdotti 99,82 g di polietilene a bassa densità (LDPE LE 4201 S della Borealis contenente 2,1% in peso di dicumil perossido) e
20 0,18 g di acido acrilico (Fluka) mantenendo il tutto sotto agitazione.

Successivamente, la temperatura è stata portata a 50°C e la miscela è stata mantenuta a detta temperatura, sotto agitazione, per tre ore fino a completo
25 assorbimento dell'acido acrilico.

Operando come sopra descritto sono state preparate le seguenti miscele:

- 99,64 g di polietilene a bassa densità (LDPE LE 4201 S della Borealis contenente 2,1% in peso di dicumil perossido) e 0,36 g di acido acrilico (Fluka);
30
- 99,50 g di polietilene a bassa densità (LDPE LE 4201 S della Borealis contenente 2,1% in peso di dicumil perossido) e 0,50 g di acido acrilico (Fluka).

Dalle miscele così ottenute sono stati preparati
35 films per stampaggio a pressione ("press molding") a 130°C e successiva reticolazione a 180°C.

Le condizioni di stampaggio erano le seguenti:

- dimensioni dello stampo: 20x20 cm;
- pressione: 170 bar;
- quantità di materiale: 4,5 g;
- 5 - temperatura di termoformatura: 130°C;
- durata della termoformatura: 5 min.;
- temperatura di reticolazione: 180°C;
- durata della reticolazione: 30 min.;
- tempo di raffreddamento: 30 min.

10 I films ottenuti come sopra descritto avevano dimensioni pari a 20x20 cm e spessore pari a circa 120 µm.

Provini aventi dimensioni pari a 7x7 cm sono stati tagliati dai suddetti films e sono stati sottoposti ad un
15 test di invecchiamento elettrico in presenza di inversione di polarità: i risultati ottenuti vengono riportati in Tabella 1. A scopo comparativo sono stati prodotti, come sopra descritto, provini con lo stesso polietilene senza aggiunta di acido acrilico.

20 Il test è stato condotto come segue.

I suddetti provini sono stati posti tra due elettrodi di acciaio inossidabile aventi un profilo Rogowski, sono stati immersi in un olio siliconico in modo da prevenire scariche esterne durante la prova ed è stato applicato un
25 campo elettrico a corrente continua pari a 20 kV con polarità positiva. Dopo 1 ora, la polarità è stata invertita e si è continuato in questo modo per 6 ore.

La prova è stata ripetuta aumentando il campo elettrico a 25kV ed invertendo la polarità ogni ora, per
30 6 ore, come sopra descritto.

I tempi di vita equivalenti ad un gradiente di voltaggio pari a 216 kV/mm sono stati calcolati dai dati ottenuti dalle prove effettuate su 8 provini sottoponendo detti dati ad elaborazione di Weibull assumendo un n di
35 vita pari a 12: i risultati vengono riportati in Tabella 1.

- 18 -

TABELLA 1

MATERIALE	% IN PESO DI GRUPPI -COOH	TEMPO DI VITA A 216kV/mm (ore)
XLPE	-	1,20
XLPE-g-AA* (0,18% in peso)	0,11	23,40
XLPE-g-AA* (0,36% in peso)	0,22	3,80
XLPE-g-AA* (0,50% in peso)	0,31	1,30

AA*: acido acrilico.

5 ESEMPIO 2

E' stato realizzato un prototipo di cavo per alta tensione in cui lo strato di rivestimento isolante era costituito da una composizione polimerica secondo la presente invenzione.

10 Il cavo è stato preparato per co-estrusione dei tre strati, attraverso un estrusore a testa tripla, ossia tre estrusori distinti confluenti in una medesima testa di estrusione, in modo da ottenere la coestrusione dei rivestimenti semiconduttivi e del rivestimento isolante.

15 Pertanto, un conduttore in Al (costituito da una pluralità di fili di alluminio cordati tra loro a formare una sezione pari a circa 70 mm²), è stato rivestito sulla linea di estrusione con un rivestimento semiconduttivo interno di spessore pari a 0,5 mm comprendente
20 etilene/butilacrilato e carbon-black.

Per la deposizione di detto rivestimento semiconduttivo interno è stato utilizzato un estrusore Bandera monovite 45 mm, in configurazione 20D, dotato di quattro zone di termoregolazione ad olio diatermico. Al
25 di sopra di detto rivestimento semiconduttivo interno è stato estruso un rivestimento isolante di spessore pari a

5,5 mm comprendente polietilene a bassa densità (LDPE LE 4201 S della Borealis) additivato con acido acrilico allo 0,18% in peso. L'additivazione è stata effettuata iniettando nella bocchetta dell'estrusore, con una pompa a pistone Ismatec, previamente tarata, l'acido acrilico con portata tale da fornire la concentrazione voluta pari a 0,18% in peso.

Per la deposizione di detto rivestimento isolante interno è stato utilizzato un estrusore Bandera monovite 100 mm, in configurazione 25D, dotato di cinque zone di termoregolazione ad olio diatermico, avente il seguente profilo termico: da 115°C a 125°C nel cilindro, 115°C sul collare e 115°C in testa.

In posizione radialmente esterna a detto rivestimento isolante è stato successivamente estruso un rivestimento semiconduttivo esterno di spessore pari a 0,5 mm e di composizione uguale a quella del rivestimento semiconduttivo interno sopra descritto.

Per la deposizione di detto rivestimento semiconduttivo esterno è stato utilizzato un estrusore Bandera monovite 60 mm, in configurazione 20D, dotato di cinque zone di termoregolazione ad olio diatermico.

La linea di estrusione presentava un velocità pari a 2 m/min.

Dal cavo così ottenuto è stata ricavata, mediante microtomatura, una fetta sottile avente uno spessore pari a circa 150 µm, la quale è stata successivamente posta in stufa ad 80°C sino a completo allontanamento dei sottoprodotti di reticolazione.

Il provino così ottenuto è stato caratterizzato attraverso spettroscopia a raggi infrarossi (FTIR), previa taratura, utilizzando il rapporto tra la banda a 1710 cm⁻¹ (acido acrilico) e la banda a 1377 cm⁻¹ (polietilene). La misura è stata ripetuta, dopo trattamento del provino in estrattore Soxlet con cloroformio per 24 ore, in modo tale da allontanare i

- 20 -

prodotti di reazione non aggraffati e ricavare la resa di aggraffaggio che è risultata essere uguale a 85%.

5

10

15

20

25

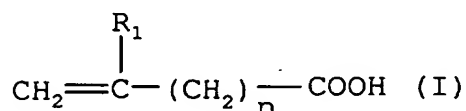
30

35

27. Dez. 2000

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un cavo elettrico
comprendente almeno un conduttore ed almeno uno
strato di rivestimento isolante estruso, che include:
- rivestire tramite estrusione il conduttore con
una composizione polimerica comprendente un
polietilene, un iniziatore radicalico ed almeno
un acido carbossilico insaturo avente formula
generale (I) in forma libera:



in cui:

- R_1 rappresenta H oppure CH_3 ;
- n rappresenta 0 oppure 1;

detto acido carbossilico insaturo essendo
presente in quantità compresa tra 0,0006% e 0,25%
in peso, detta quantità essendo espressa come
contenuto in peso di gruppi $-COOH$ rispetto al
peso complessivo della composizione polimerica;

- riscaldare il conduttore così rivestito in modo
da ottenere la reticolazione di detta
composizione polimerica.

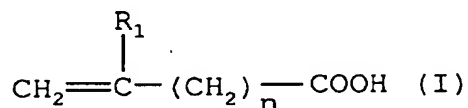
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui
l'acido carbossilico insaturo avente formula generale
(I) è presente in quantità compresa tra 0,02% e 0,15%
in peso, detta quantità essendo espressa come
contenuto in peso di gruppi $-COOH$ rispetto al peso
complessivo della composizione polimerica.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui
l'iniziatore radicalico è presente in quantità
compresa tra 0,5 e 5 parti in peso per 100 parti in
peso della composizione polimerica.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui
l'iniziatore radicalico è presente in quantità

compresa tra 1,5 e 3 parti in peso per 100 parti in peso della composizione polimerica.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) viene additivato al polietilene in forma di granuli.
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) viene miscelato con il polietilene direttamente nel cilindro dell'estrusore.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il polietilene è un omopolimero dell'etilene o un copolimero dell'etilene con almeno una α -olefina avente una densità compresa tra $0,860 \text{ g/cm}^3$ e $0,940 \text{ g/cm}^3$.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la α -olefina è una olefina avente formula generale $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ in cui R rappresenta un gruppo alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, lineare o ramificato.
9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui la α -olefina è scelta tra: propilene, 1-butene, 1-pentene, 4-metil-1-pentene, 1-esene, 1-ottene, 1-dodecene, e simili.
10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il polietilene è scelto tra: polietilene a media densità avente una densità compresa tra $0,926 \text{ g/cm}^3$ e $0,940 \text{ g/cm}^3$; polietilene a bassa densità e polietilene lineare a bassa densità aventi una densità compresa tra $0,910 \text{ g/cm}^3$ e $0,926 \text{ g/cm}^3$.
11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'iniziatore radicalico è un perossido organico.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il

perossido organico è scelto tra: dicumil perossido, t-butil cumil perossido, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil perossi)esano, di-t-butil perossido.

- 5 13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) è scelto tra: acido acrilico ed acido vinilacetico.
- 10 14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui l'acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) è acido acrilico.
- 15 15. Cavo elettrico ottenuto secondo il procedimento sopra descritto.
- 15 16. Cavo elettrico comprendente almeno un conduttore ed almeno uno strato di rivestimento isolante estruso costituito da una composizione polimerica comprendente un polietilene aggraffato con almeno un acido carbossilico insaturo avente formula generale (I):

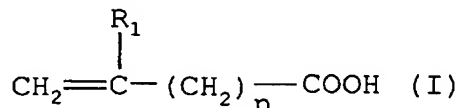


in cui:

- 20 - R_1 rappresenta H oppure CH_3 ;
- n rappresenta 0 oppure 1;
- detto acido carbossilico insaturo essendo presente in quantità compresa tra 0,0006% e 0,25% in peso, detta quantità essendo espressa come contenuto in peso di
- 25 gruppi $-\text{COOH}$ rispetto al peso complessivo della composizione polimerica.
17. Cavo elettrico secondo la rivendicazione 16, in cui il polietilene è definito secondo una qualsiasi rivendicazione da 7 a 10.
- 30 18. Cavo elettrico secondo la rivendicazione 16 o 17, in cui l'iniziatore radicalico è definito secondo la rivendicazione 11 o 12.
19. Cavo elettrico secondo una qualsiasi delle

rivendicazioni da 16 a 18, in cui l'acido carbossilico insaturo è definito secondo la rivendicazione 13 o 14.

- 5 20. Composizione polimerica comprendente un polietilene, un iniziatore radicalico ed almeno un acido carbossilico insaturo avente formula generale (I) in forma libera:



in cui:

- 10 - R₁ rappresenta H oppure CH₃;
- n rappresenta 0 oppure 1;

detto acido carbossilico insaturo essendo presente in quantità compresa tra 0,0006% e 0,25% in peso, detta quantità essendo espressa come contenuto in peso di gruppi -COOH rispetto al peso complessivo della
15 composizione polimerica.

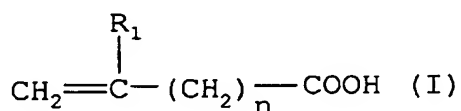
21. Composizione polimerica secondo la rivendicazione 20, in cui il polietilene è definito secondo una qualsiasi rivendicazioni da 7 a 10.
22. Composizione polimerica secondo la rivendicazione 20
20 o 21, in cui l'iniziatore radicalico è definito secondo la rivendicazione 11 o 12.
23. Composizione polimerica secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 20 a 22, in cui l'acido carbossilico insaturo è definito secondo
25 rivendicazione 13 o 14.

27. Dez. 2000

RIASSUNTO

Procedimento per la preparazione di un cavo elettrico
comprendente almeno un conduttore ed almeno uno strato di
5 rivestimento isolante estruso, che include:

- rivestire tramite estrusione il conduttore con una
composizione polimerica comprendente un polietilene,
un iniziatore radicalico ed almeno un acido
carbossilico insaturo avente formula generale (I) in
10 forma libera:



in cui:

- R_1 rappresenta H oppure CH_3 ;
- n rappresenta 0 oppure 1;

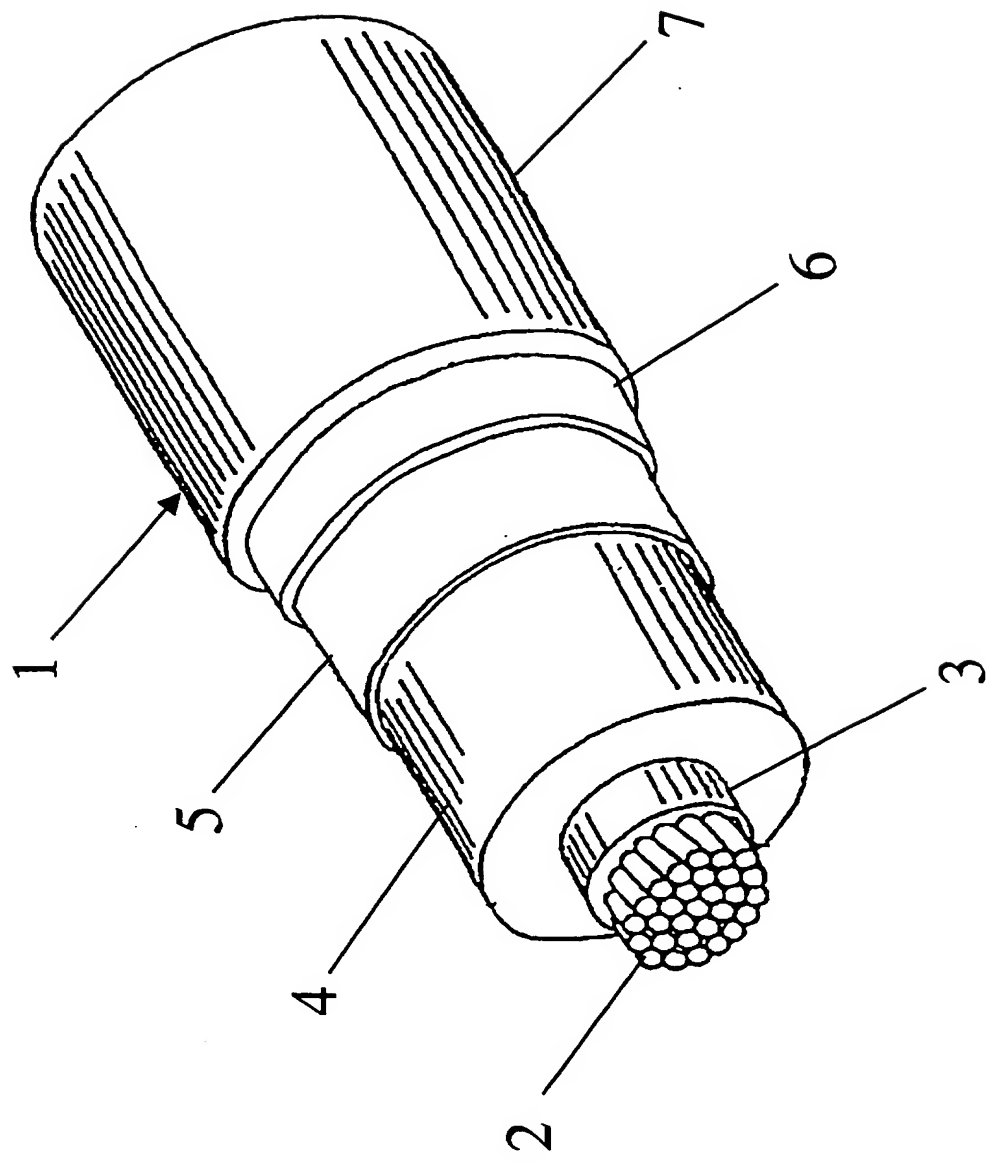
15 detto acido carbossilico insaturo essendo presente in
quantità compresa tra 0,0006% e 0,25% in peso, detta
quantità essendo espressa come contenuto in peso di
gruppi $-\text{COOH}$ rispetto al peso complessivo della
composizione polimerica;

- 20 riscaldare il conduttore così rivestito in modo da
ottenere la reticolazione di detta composizione
polimerica.

Fig. 1

EPO-Munich
52
27. Dez. 2000

Fig. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)